

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-127937

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C01B 33/34

B01D 71/02

B01J 20/18

B01J 20/28

(21)Application number : 03-120001

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
NIPPON KOKU UCHU KOGYOKAI
TOSOH CORP
ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND
CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1991

(72)Inventor : SANO YOJI
KAWAMURA MITSUTAKA
MIZUKAMI FUJIO
TAKATANI HARUO
MORI TAKASHI
TOIDA YOSHIHARU
INAOKA WATARU
WATANABE MASAMI
KURIBAYASHI MUNETAKA

(54) ZEOLITE FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply form a zeolite film without using a porous substrate or the like.

CONSTITUTION: An independent zeolite film, consisting of zeolite alone, which is different from ratio of SiO₂ and Al₂O₃ between the one face and the other face is obtained by performing hydrothermal synthesis for a hydrate gel containing Al₂O₃ and SiO₂ and is ≥ 50 in a molar ratio of H₂O to SiO₂ by using an autoclave under non-agitation at $\geq 100^{\circ}$ C and $\leq 200^{\circ}$ C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-127937

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/34	G	6750-4G		
B 0 1 D 71/02		9153-4D		
B 0 1 J 20/18	Z	7202-4G		
20/28	A	7202-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-120001

(22)出願日 平成3年(1991)5月24日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成2年11月29日～
11月30日 ゼオライト研究会主催の「第6回ゼオライト
研究発表会」に文書をもって発表

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 絹谷 信雄 (外1
名)

(71)出願人 391006234

社団法人日本航空宇宙工業会

東京都千代田区有楽町1丁目8番1号 日
比谷パークビル518区

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

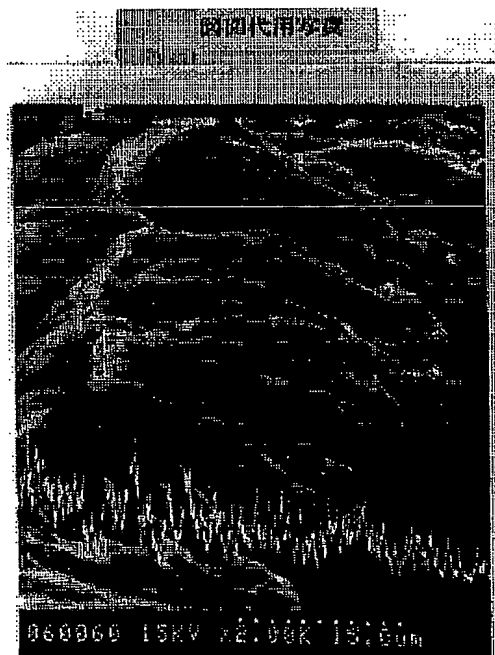
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゼオライト膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 多孔質基体等を用いることなくゼオライト膜
を簡単に形成することを可能とする。

【構成】 Al_2O_3 、及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が50以上の水和ゲルを、オートクレー
プを用いて無攪拌下でかつ温度 $100^\circ C$ 以上、 $200^\circ C$ 未満
で水熱合成することにより、一方の面と他方の面との SiO_2/Al_2O_3 比が異なるゼオライト単独の自立し
たゼオライト膜を得ることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なることを特徴とするゼオライト膜。

【請求項2】 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて無攪拌下でかつ温度 100°C 以上 200°C 未満で水熱合成するようにしたことを特徴とするゼオライト膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゼオライト単独の自立したゼオライト膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゼオライトは、結晶性のアルミノケイ酸塩であり、分子フルイ機能、吸着及び分離精製機能、イオン交換機能、触媒機能等を持ち、市広く工業的に利用されており、又、センサや光学材料等としても注目されている機能材料である。

【0003】このゼオライトは、含水アルミノケイ酸塩であるため、一般に水熱反応により合成することができ、ゼオライトの機能とゼオライト構造との関連及び、反応条件とゼオライト構造、機能との関連を得るために、各所で精力的な研究が実施されている。

【0004】ZSM-5で代表される $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高いゼオライトは、その触媒特性を中心として、近年特に注目をあつめている。

【0005】そのゼオライトの合成においては、アルミノケイ酸塩の溶液を攪拌しながら水熱反応させて粒子状のゼオライトを生成しており、反応条件を制御することにより、粒子径や、ゼオライト細孔径等のゼオライトの構造物性制御が実施されている。

【0006】ところで、応用上の機能すなわち上記目的の機能（例えば吸着及び分離精製機能）を向上させるために、ゼオライトを膜として得る試みがある。例えば、数十 μ ～数百 μ の粒子状のゼオライト結晶を合成して、並べる（充填する）ことにより、数十 μ ～数百 μ の厚みの膜をつくることが提案されている。又、多孔質基体上にゼオライト膜を合成する試みも提案されている（特開昭59-213615号公報、特開昭63-291809号公報、米国特許第4800187号1989年発行等）。

【0007】これらの提案は、ゼオライトの機能の向上を図るだけではなく、新規な機能の発見にもつながるものとして注目を集めている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の提案では、粒子状のゼオライト結晶を合成した後、これらを膜状に並べるため、ゼオライト結晶の合成工程の他に粒子状のゼオライト結晶を並べる工程が必要になり、簡単にはゼオライト膜を得られない。また、多孔質基体

上にゼオライト膜を合成する場合も、これまでの技術では、基体上に均一なゼオライト膜を合成した例はない。又、アルミナ等の多孔質基体が必要になり、例えば各種アルミナを圧縮成形した後、これを焼成することによって多孔質基体を得なければならず、コストアップとなる。

【0009】そこで、本発明は、このような事情を考慮してなされたものであり、その目的は、多孔質基体等を用いることなくゼオライト膜を簡単に形成することを可能としたゼオライト膜及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ゼオライトの知見を基に鋭意検討した結果、ゼオライト単独の自立した膜として一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なるZSM-5型のゼオライト膜を得ることを見出したのである。

【0011】すなわち、本発明のゼオライト膜は、ゼオライト単独の自立した膜であり、自立した膜とは、基体上でのみ膜として存在するのではなく、基体とは独立した形で膜として存在可能なゼオライト単独層よりなる膜を意味する。

【0012】ゼオライト膜は、一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なるZSM-5型のゼオライト膜であるが、連続的に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が変化した層よりなる膜であり、その結晶性は、XRD（X線回折）より測定すると、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高い面が結晶化度が高く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が低い面は結晶性化度が低い。

【0013】このゼオライト膜は、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比）が50以上の水和ゲルを用いることにより得られる。

【0014】そのゲルの H_2O と SiO_2 とのモル比が50未満の場合は、得られるゼオライトは粒子状となる。また、合成時には、溶液を攪拌するとゼオライトは粒子状態となるため、無攪拌下で水熱合成することが必要である。

【0015】ゲルの組成や反応条件は、目的とするゼオライト膜の組成により変化するが、公知の技術を用いて定めることができる。例えば、ゲル中に、ゼオライトの固定電荷を補償する対イオンとして、水酸化アルカリ例えば Na_2O を含有させる。また、ゼオライトの結晶化のために、公知の鑄型剤として有機アミン（例えばTPA（テトラプロピルアンモニウム））等を含有させる。さらに、水熱合成の温度は、一般に行われている $100\sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で実施することができる。

【0016】したがって、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて無攪拌下でかつ温度 100°C

以上 200°C未満で水熱合成することにより、オートクレーブの内筒及び板状物に、オートクレーブ内に板状物を入れた場合にその一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なったゼオライト単独の自立した均一な厚さ約10~100 μm のZSM-5型のゼオライト膜が生成する。このため、多孔質基体等を用いることなく簡単にゼオライト膜を得ることが可能となり、そのゼオライト膜は、新規な機能材料として機能、例えば分子フルイ機能、吸着及び分離精製機能、イオン交換機能、触媒機能を向上させると共に、電子、光学分野等の新しい分野への展開を図ることができることになる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0018】 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とコロイダル*

*シリカ（触媒化成 Cataloid SI-30）を含む水溶液に、TPABr (tetrapropylammonium bromide)、NaOHを添加し、均一に攪拌して水和ゲルを調製した。

【0019】ゲルの組成は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を、40~100に変化させ、 $0.1\text{TPABr} - 0.05\text{Na}_2\text{O} - 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - (40\sim100)\text{H}_2\text{O}$ の組成ものを調製した。

【0020】各ゲル組成物を、表1に示すような条件下でテフロン（Du Pont社；商品名）製内筒を有する30及び50mlのステンレス製オートクレーブを用いて水熱反応により結晶化させ、ZSM-5を得た。

【0021】

【表1】

Run. No.	合 成 条 件				生成物
	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	温度 (°C)	時間 (hr)	攪拌	
1	40	170	48	なし	粒子
2	60	170	48	なし	膜+粒子
3	70	170	48	なし	膜+粒子
4	80	100	48	なし	膜+粒子
5	80	150	48	有り	粒子
6	80	170	48	有り	粒子
7	80	170	48	なし	膜
8	80	200	48	なし	粒子
9	100	170	48	なし	膜

【0022】各条件下で、生成物は、粒子単独の状態、粒子と膜の混合状態、及び膜単独の状態と変化している。膜状物質は、容器（内筒）の壁面に付着するように生成した。ただし、膜は、容器の溶液中に板状物を浸漬した場合、容器の壁面だけでなく、溶液中に浸漬した板状物面にも付着生成した。

【0023】表1より、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が高くなれば、膜状物質は得られやすくなる。Run.1の $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が40では、膜状物質は得られない。

【0024】又、Run.5及び6の攪拌下の合成では膜状物質は得られず、膜状物質を得るためには、無攪拌下での合成が必要である。さらに、温度については、この条件では、200°C未満の条件で膜状物質が得られている。

【0025】膜状物質は、内筒の壁面（や溶液中に浸漬した板状物等の接液面）に付着しているが、容易に膜状物質のみを取り出すことが可能である。

【0026】Run.7で得られた膜を取り出し、これを水

洗、乾燥してXRD（X線回折）により構造解析を行った結果を図1に示す。図1のAは容器の壁面側の構造を示すと共に、Bは溶液側に向けた面の構造を示す。図1より明らかなように、いずれの面も、ZSM-5型の構造を示すが、壁面側の方が、結晶化度が高いことがわかる。尚、図2はRun.7で得られた膜を示し、その膜は、取り出す際に2つに割れてしまった。

【0027】さらに、EDX（X線分析）により Si/Al 組成を求めた。その結果、壁面側は殆ど SiO_2 層であり、一方溶液側は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が約40であった。又、この膜の断面は図3に示したようになり、その断面のAl線分析を行ったところ、壁面側（図では向かって右側）から溶液面側にかけて、Alピークが増大する結果が得られ、壁面側より溶液面側に向かうにつれて、 Al_2O_3 が増大し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が連続的に低下することが示唆された。

【0028】尚、Run.1のゼオライト粒子は、結晶の発

達したZSM-5構造であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比は、約100であり、水和ゲル組成と同一のものが得られた。

【0029】したがって、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて、無攪拌及び100℃以上200℃未満の温度条件下で水熱合成することにより、一方の面と他方の面との $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が異なったゼオライト単独の自立した均一なZSM-5型のゼオライト膜を得られることになる。

【0030】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含み、 H_2O と SiO_2 とのモル比が*

*50以上の水和ゲルを、オートクレーブを用いて無攪拌下でかつ温度100℃以上200℃未満で水熱合成するようにしたので、多孔質基体等を用いることなく簡単にゼオライト単独の自立したゼオライト膜を得ることができるといふ優れた効果を発揮する。

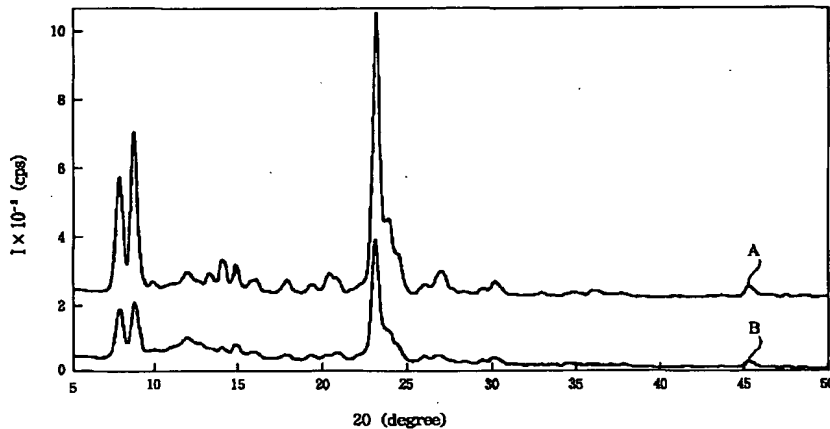
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るゼオライト膜の一例をXRDにより構造解析した図である。

【図2】本発明に係るゼオライト膜の一例を示した図である。

【図3】本発明に係るゼオライト膜の一例の粒子構造をSEM（走査電子顕微鏡）で示した図である。

【図1】



【図3】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成3年5月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

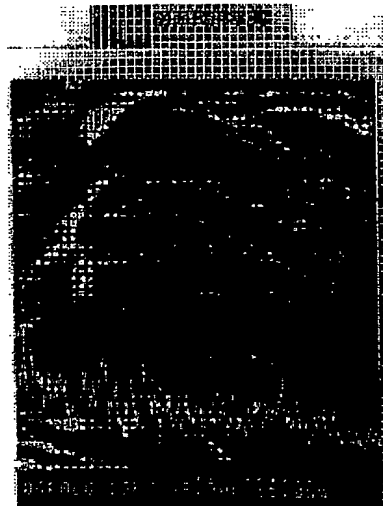
【補正内容】

【図2】



【手続補正2】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図3
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【図3】

*



*

【手続補正書】
 【提出日】平成5年6月1日
 【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】図面の簡単な説明
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【図面の簡単な説明】

※【図1】本発明に係るゼオライト膜の一例をXRDにより構造解析した図である。

【図2】本発明に係るゼオライト膜の一例の薄膜を示した写真である。

【図3】本発明に係るゼオライト膜の一例の粒子構造をSEM（走査電子顕微鏡）で示した写真である。

※

フロントページの続き

(71)出願人 000000099
 石川島播磨重工業株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 (74)上記3名の代理人 弁理士 絹谷 信雄
 (72)発明者 佐野 庸治
 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
 院化学技術研究所内
 (72)発明者 河村 光隆
 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
 院化学技術研究所内
 (72)発明者 水上 富士夫
 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
 院化学技術研究所内

(72)発明者 高谷 晴生
 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
 院化学技術研究所内
 (72)発明者 毛利 隆
 山口県新南陽市土井2丁目15番4-404号
 (72)発明者 戸井田 良晴
 山口県新南陽市富田3075
 (72)発明者 稲岡 亘
 山口県新南陽市政所4丁目6番1号306
 (72)発明者 渡辺 正実
 東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島
 播磨重工業株式会社技術研究所内
 (72)発明者 栗林 宗孝
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 石
 川島播磨重工業株式会社本社別館内

JAPANESE

[JP,06-127937,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS
DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] SiO₂ / aluminum 2O₃ of one field and the field of another side Zeolite film characterized by ratios differing.

[Claim 2] aluminum 2O₃ And SiO₂ containing -- H₂ -- O and SiO₂ a mole ratio -- 50 or more hydration gels -- an autoclave -- using -- the bottom of no agitating -- and temperature 100 degrees C or more The manufacture approach of the zeolite film characterized by carrying out hydrothermal synthesis at less than 200 degrees C.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,06-127937,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS
DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the zeolite film with which a zeolite independent became independent, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] a zeolite -- a crystalline aluminosilicate -- it is -- a molecule sieve function, adsorption and a separation purification function, an ion-exchange function, a catalyst function, etc. -- having -- width -- it is the functional material for which it is used industrially widely and which attracts attention also as a sensor, an optical material, etc.

[0003] In order to be able to compound it by hydrothermal reaction generally since this zeolite is a water aluminosilicate, and to obtain the relation of the function of a zeolite, and zeolite structure and a reaction condition, and zeolite structure and a function, energetic research is done by every place.

[0004] SiO₂ / aluminum 2O₃ represented with ZSM-5 The high zeolite of a ratio is ***** about attention focusing on the catalyst property especially in recent years.

[0005] In composition of the zeolite, hydrothermal reaction is carried out, the particle-like zeolite is generated, agitating the solution of an aluminosilicate, and structure nature control of zeolites, such as particle diameter and zeolite pore size, is carried out by controlling a reaction condition.

[0006] By the way, in order to raise the function on application, i.e., the function of the above-mentioned object, (for example, adsorption and a separation purification function), the attempt which obtains a zeolite as film occurs. For example, building the film with a thickness of dozens of micro - hundreds of micro is proposed by what the zeolite crystal of the shape of a dozens of micro - hundreds of micro particle is compounded and put in order for (filled up). Moreover, the attempt which compounds the zeolite film on a porosity base is also proposed (a Provisional-Publication-No. 59 No. -213615 official report, a Provisional-Publication-No. 63 No. -291809 official report, U.S. Pat. No. 4800187 1989 issuance, etc.).

[0007] These proposals not only aim at improvement in the function of a zeolite, but attract attention as what leads also to discovery of a new function.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the above-mentioned proposal, since these are arranged in in the shape of film after compounding a particle-like zeolite crystal, the process which puts the particle-like zeolite crystal other than the synthetic process of a zeolite crystal in order is needed, and the zeolite film cannot be obtained easily. Moreover, also when compounding the zeolite film on a porosity base, there is no example which compounded the uniform zeolite film on the base with the old technique. Moreover, after porosity bases, such as an alumina, are needed, for example, pressing various aluminas, by calcinating this, a porosity base must be obtained and it becomes a cost rise.

[0009] Then, this invention is made in consideration of such a situation, and the object is in offering the zeolite film which made it possible to form the zeolite film simply, and its manufacture approach, without using a porosity base etc.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. is SiO₂ / aluminum 2O₃ of one field and the

field of another side as film with which a zeolite independent became independent, as a result of inquiring wholeheartedly based on the knowledge of a zeolite. It found out obtaining the zeolite film of ZSM-5 mold with which ratios differ.

[0011] That is, the zeolite film of this invention is film with which a zeolite independent became independent, the independent film does not exist as film only on a base, but a base means the film which consists of a zeolite independent layer which can exist as film in the form where it became independent.

[0012] The zeolite film is SiO₂ / aluminum 2O₃ of one field and the field of another side. Although it is the zeolite film of ZSM-5 mold with which ratios differ They are SiO₂ / aluminum 2O₃ continuously. When it is the film which consists of a layer from which the ratio changed and the crystallinity is measured from XRD (X diffraction), they are SiO₂ / aluminum 2O₃. Degree of crystallinity is high and the field where a ratio is high is SiO₂ / aluminum 2O₃. As for the field where a ratio is low, whenever [crystallinity-ized] is low.

[0013] This zeolite film is aluminum 2O₃. And SiO₂ It contains and is SiO₂ as H₂ O. It is obtained when a mole ratio (H₂ O/SiO₂ ratio) uses 50 or more hydration gels.

[0014] It is SiO₂ as H₂ O of the gel. The zeolite obtained becomes particle-like when a mole ratio is less than 50. Moreover, at the time of composition, if a solution is agitated, since a zeolite will be in a particle condition, it needs to carry out hydrothermal synthesis under no agitating.

[0015] A presentation and reaction condition of gel can be defined using a well-known technique, although it changes with the presentations of the zeolite film made into the object. For example, hydroxylation alkali, for example, Na, 2 O is made to contain as a counter ion with which the fixed charge of a zeolite is compensated into gel. Moreover, an organic amine (for example, TPA (tetrapropylammonium)) etc. is made to contain as a mold agent well-known for crystallization of a zeolite. Furthermore, generally temperature of hydrothermal synthesis is performed. It can carry out in the temperature requirement of 100 - 200 **.

[0016] therefore, aluminum 2O₃ And SiO₂ containing -- H₂ -- O and SiO₂ a mole ratio -- 50 or more hydration gels -- an autoclave -- using -- the bottom of no agitating -- and temperature 100 degrees C or more By carrying out hydrothermal synthesis at less than 200 degrees C When a tabular object is put into the container liner and tabular object of an autoclave in an autoclave, they are SiO₂ / aluminum 2O₃ of the field of one of these, and the field of another side. Uniform thickness about 10-100 in which the zeolite independent from which the ratio differed became independent The zeolite film of ZSM-5 mold of mum generates. For this reason, while it becomes possible to obtain the zeolite film simply and that zeolite film raises a function, for example, a molecule sieve function, adsorption and a separation purification function, an ion-exchange function, and a catalyst function as a new functional material, without using a porosity base etc., expansion to a field with the new electron, optical field, etc. can be aimed at.

[0017]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

[0018] In the water solution containing aluminum(NO₃)₃ and 9H₂ O, and colloidal silica (catalyst formation Cataloid SI- 30), TPABr (tetrapropylammonium bromide) and NaOH were added, it agitated to homogeneity, and hydration gel was prepared.

[0019] the presentation of gel -- H₂ O/SiO₂ a mole ratio -- 40-100 it is made to change -- the presentation thing of 0.1TPABr-0.05Na₂ O-0.01aluminum₂ O₃-SiO₂-H(40-100)₂ O was prepared.

[0020] It was made to crystallize by hydrothermal reaction using 30 which has a container liner made from Teflon (Du Pont; trade name) under conditions as show each gel constituent in a table 1, and the 50ml autoclave made from stainless steel, and ZSM-5 were obtained.

[0021]

[A table 1]

Run. No.	合 成 条 件				生成物
	H2O/SiO2	温度 (°C)	時間 (hr)	攪拌	
1	40	170	48	なし	粒子
2	60	170	48	なし	膜+粒子
3	70	170	48	なし	膜+粒子
4	80	100	48	なし	膜+粒子
5	80	150	48	有り	粒子
6	80	170	48	有り	粒子
7	80	170	48	なし	膜
8	80	200	48	なし	粒子
9	100	170	48	なし	膜

[0022] Under a monograph affair, the product is changing with a particle independent condition, the mixed state of a particle and the film, and a film independent condition. The quality of a filmy material was generated so that it might adhere to the wall surface of a container (container liner). However, the film carried out adhesion generation not only at the wall surface of a container but at the tabular object surface immersed into the solution, when a tabular object was immersed into the solution of a container.

[0023] From a table 1, it is H₂O/SiO₂. If a ratio becomes high, the quality of a filmy material will become that it is easy to be obtained. H₂O/SiO₂ of Run.1 As for the quality of a filmy material, a ratio is not obtained by 40.

[0024] Moreover, it reaches Run.5, and the quality of a filmy material needs the composition under no agitating at the composition under churning of 6, in order not to be obtained but to obtain the quality of a filmy material. Furthermore, about temperature, the quality of a filmy material is obtained on the conditions of less than 200 degrees C by this condition.

[0025] Although the quality of a filmy material has adhered to the wall surface (liquid-facing surfaces, such as a tabular object immersed into the solution) of a container liner, it can take out only the quality of a filmy material easily.

[0026] The result of having rinsed [ejection and] this, having dried the film obtained by Run.7, and having performed structural analysis by XRD (X diffraction) is shown in drawing 1 . While A of drawing 1 shows the structure by the side of the wall surface of a container, B shows the structure of the field suitable for a solution side. Although any field shows the structure of ZSM-5 mold, it is known by that the direction of a wall surface side has high degree of crystallinity so that more clearly than drawing 1 . In addition, drawing 2 showed the film obtained by Run.7, and in case the film is taken out, it has been divided into two.

[0027] Furthermore, the Si/aluminum presentation was searched for by EDX (X-ray analysis). Consequently, most wall surface sides are SiO₂. It is a layer and, on the other hand, a solution side is SiO₂ / aluminum 2O₃. The ratio was about 40. Moreover, the place which came to have shown the cross section of this film to drawing 3 , and performed aluminum line analysis of that cross section, It is aluminum 2O₃ as it applies to a solution side side from a wall surface side (going by a diagram right-hand side), the result to which aluminum peak increases is obtained and it goes to a solution side side from a wall surface side. It increases and they are SiO₂ / aluminum 2O₃. It was suggested that a ratio falls continuously.

[0028] In addition, the zeolite particle of Run.1 is ZSM-5 structure where the crystal progressed, and is SiO₂ / aluminum 2O₃. A ratio is abbreviation. It is 100 and the same thing as a hydration gel

presentation was obtained.

[0029] therefore, aluminum $2O_3$ And SiO_2 containing -- H_2 -- O and SiO_2 a mole ratio -- 50 or more hydration gels -- an autoclave -- using -- no agitating -- and -- 100 degrees C or more By carrying out hydrothermal synthesis under less than 200-degree C temperature conditions SiO_2 / aluminum $2O_3$ of one field and the field of another side The zeolite film of ZSM-5 uniform mold with which a zeolite independent became independent with which ratios differed can be obtained.

[0030]

[Effect of the Invention] according to [in short] this invention the above -- aluminum $2O_3$ And SiO_2 containing -- H_2 -- O and SiO_2 a mole ratio -- 50 or more hydration gels -- an autoclave -- using -- the bottom of no agitating -- and -- since it was made to carry out hydrothermal synthesis under by 200 ** more than temperature 100 **, without it uses a porosity base etc. -- easy -- a zeolite -- the outstanding effectiveness that the independent independent zeolite film can be obtained is demonstrated.

[Translation done.]

JAPANESE [JP,06-127937,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS
DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing which carried out structural analysis of an example of the zeolite film concerning this invention by XRD.

[Drawing 2] It is drawing having shown an example of the zeolite film concerning this invention.

[Drawing 3] It is drawing having shown the particulate structure of an example of the zeolite film concerning this invention by SEM (scanning electron microscope).

[Translation done.]